

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-001716

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

---

(51)Int.Cl.

B32B 7/02  
B32B 7/06  
B32B 17/10  
B32B 27/18  
B32B 27/30  
G02F 1/17  
G03C 1/73

---

(21)Application number : 07-154523

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.1995

(72)Inventor : AMEKAWA MUTSUHIDE

---

(54) PHOTOCROMIC LAMINATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photochromic laminate, which has the excellent transparency, the sufficient impact resistance and the penetration resistance, and a simple manufacturing method thereof.

CONSTITUTION: A layer of a cross-linking polymer, whose main component is a (meta)alkyl acrylate containing a photochromic material, is provided between at least two transparent plates.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-1716

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
7/06			7/06	
17/10			17/10	
27/18			27/18	Z
27/30			27/30	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-154523

(22) 出願日 平成7年(1995)6月21日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 鈴木 睦英

愛媛県新居浜市豊岡町5番1号 住友化学

工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な透明性を有し、充分な耐衝撃性および耐摩耗性を有するフォトクロミック積層体、及びその簡便な製造方法を提供する。

【構成】 少なくとも2枚の透明板の間に、フォトクロミック物質を含有した（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を主成分とする架橋重合体の層が介在しているフォトクロミック積層体。

(2)

特開平9-1716

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2枚の透明板の間に、フォトクロミック物質を含有した（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を主成分とする架橋重合体の層が介在しているフォトクロミック積層体。

【請求項2】 対向する少なくとも2枚の透明板の間の周囲にガasketを介在させ、その外周囲を型締めしてセルを形成させ、該セルの内部に、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と一分子中に不飽和二重結合を少なくとも2個以上有する単量体及びフォトクロミック物質との混合液を封入した後、重合硬化させる【請求項1】に記載のフォトクロミック積層体の製造方法。

【請求項3】 対向する少なくとも2枚の平板の内両面に透明板を設置し、該透明板の間の周囲にガasketを介在させ、その外周囲を型締めしてセルを形成させ、該セルの内部に、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と一分子中に不飽和二重結合を少なくとも2個以上有する単量体及びフォトクロミック物質との混合液を封入した後、重合硬化させる【請求項1】に記載のフォトクロミック積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトクロミック特性を有する積層体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ガラスや透明合成樹脂などの透明板を使用した積層体は、ガラスや透明合成樹脂単独での脆性の改良、あるいは破壊時に発生する破片の飛散防止を目的として、透明板同士を有機高分子のシートやフィルムを用いて接着している。これらは、家屋の窓、ドアなどの各種開口部や自動車のフロントガラスやサンルーフなどの透光性を必要とする箇所に使用されている。これらの用途において最近では、快適な居住空間を創造する観点から、透明のなかでも通過する光の量のある範囲内に制御する調光性能が要求されるようになった。このような調光性能を付与した積層体として、特開平1-138541号公報には一対の透明ガラス間にポリビニルブチラール樹脂とエポキシ樹脂とフォトクロミック物質を主成分とする調光樹脂層を設けてなる調光合わせガラスが開示されている。また、特開平3-115143号公報には、2枚のガラスの間に、フォトクロミック組成物が含有された透明シートと顔料を分散させたシートを挟んだフォトクロミック合わせガラスが開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般的に積層体を製造する場合の透明支持体の間にはポリビニルブチラールや、それに類する中間膜シートが用いられる。一般的な合わせガラスでは、中間膜シートとして厚さ0.4mm程度のポリビニルブチラールが使用されているが、窓を

2

はじめとする種々の開口部に使用する際には耐衝撃性、耐貫通性が充分とはいえない。そこで自動車用途などでは中間膜シートの厚みをさらに大きくして耐衝撃性、耐貫通性を高めている。この中間膜シートの厚みを大きくすれば耐衝撃性や耐貫通性は改良されるが、同時に透明性が低下する。

【0004】 ポリビニルブチラールやそれに類する中間膜シートを使用する場合の積層体の製造は、一般的に熱圧着により行われる。熱圧着の方法として、オートクレーブ中で減圧として透明支持体と中間膜シートの間の空気を減圧除去して圧着する方法、ロールにより圧着する方法、プレスにより圧着する方法などが挙げられるが、これらのいずれの方法も製造工程が複雑となり、また製造のために必要とする装置が大がかりになる。さらに、フォトクロミック物質をあらかじめ中間膜シートに含有させておくために、浸漬、混練、印刷、スプレーなどの操作が必要となる。例えば、特開平1-138541号公報の開示によれば、フォトクロミック物質を含有する中間膜を作成するために、ポリビニルブチラールとエポキシ樹脂とフォトクロミック物質を一旦溶媒に溶解させて混合し、その後溶媒を蒸発乾燥させることと、フォトクロミック物質を含有する中間膜シートの製造に多くの操作を必要としている。また、フォトクロミック物質を混練する場合には、中間膜シートを構成する樹脂が十分な流動性を有する程度の高温にまで温度を高くする必要があり、含有しているフォトクロミック物質によっては、熱による劣化が問題となる。また、フォトクロミック物質を含有した溶液に中間膜シートを浸漬する場合には、浸漬する時間や乾燥させる条件のばらつきがあるため一定の濃度でフォトクロミック物質を含ませることが困難である他、溶媒の乾燥除去が完全でないと、長期の使用において積層体の中間膜シートの接着性が低下してくる。

【0005】 そこで本発明では、良好な透明性を有し、十分な耐衝撃性および耐貫通性を有するフォトクロミック積層体、及びその簡便な製造方法を提供する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも2枚の透明板の間に、フォトクロミック物質を含有した（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を主成分とする架橋重合体の層が介在しているフォトクロミック積層体である。そして、対向する少なくとも2枚の透明板の間の周囲にガasketを介在させ、その外周囲を型締めしてセルを形成させ、該セルの内部に、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と一分子中に不飽和二重結合を少なくとも2個以上有する単量体及びフォトクロミック物質との混合液を封入した後、重合硬化させる該フォトクロミック積層体の製造方法であり、さらに対向する少なくとも2枚の平板の内両面に透明板を設置し、該透明板の間の周囲にガasketを介在させ、その外周囲

(3)

特開平9-1716

3

を型締めしてセルを形成させ、該セルの内部に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と一分子中に不飽和二重結合を少なくとも2個以上有する単量体及びフォトクロミック物質との混合液を封入した後、重合硬化させる【請求項1】に記載のフォトクロミック積層体の製造方法である。

【0007】本発明における透明板とはガラス板あるいは、メタクリレート系樹脂、ポリカーボネート樹脂などの合成樹脂からなる透明な板状材料が挙げられる。なかでも、グレーズング材として使用する場合には、長期にわたり耐熱腐食性が必要なことから、ガラス板やメタクリレート系樹脂板が好ましい。

【0008】ここでいうガラス板としては、一般的なガラス板の他、化学的および熱的に強化されたガラス板も使用することが出来るが、使用するガラスの種類については該積層体の用途によって定めればよい。

【0009】メタクリレート系樹脂板とは、メチルメタクリレート単独、あるいはメチルメタクリレート50重量%以上と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体からなる樹脂板である。

【0010】該メチルメタクリレートと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどがある。また、上記メタクリレート系樹脂板を構成する共重合体は、無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位を含んでいても良い。

【0011】また、これらメタクリレート系樹脂板には、表面硬度を高め、耐擦傷性を向上させるために、通常知られている方法で、表面に皮膜を形成したものも使用することができる。

【0012】本発明の積層体を構成する透明板は通常2枚であるが、必要に応じて3枚以上であってもよく、またその厚みは用途に応じて適宜選択するのが好ましい。

【0013】本発明におけるフォトクロミック物質とは、公知のフォトクロミック特性を示す化合物であれば、特に限定はされない。例えば、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、芳香族オレフィン系化合物などの有機系フォトクロミック

4

物質、あるいは、ハロゲン化銀等の無機系フォトクロミック物質などが挙げられる。

【0014】なかでも繰り返し特性や耐久性に優れる点から、ハロゲン化銀やスピロオキサジン系化合物は好ましい。また、有機系のフォトクロミック物質は、後述の該架橋重合体を構成する単量体に容易に溶解するため、該架橋重合体中に均一に分散させることができる。

【0015】架橋重合体に含有されるフォトクロミック物質の量は、使用するフォトクロミック物質の種類や架橋重合体の厚みにもよるが、一般的には架橋重合体中の0.01~3重量%となる量である。この量が少ないと、積層板は外界からの紫外線や可視光線に対して有効なフォトクロミック特性を示さない。また多過ぎてもわずかな光で着色してしまい、透明性が損なわれる。

【0016】本発明における架橋重合体とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体と、1分子中に2つ以上の不飽和二重結合を有する多官能単量体とを共重合させて得られる重合体である。そして、該架橋重合体の架橋度合いは、架橋重合体の層が長期にわたり安定的に透明板同士を接合し、かつ形状を維持するために、そのゲル分率が80%以上であることが好ましい。

【0017】ここでいう(メタ)アクリル酸のアルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。なお、この量は構成する架橋重合体の50重量%以上である。

【0018】1分子中に2つ以上のラジカル重合可能な二重結合を有する多官能単量体としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレートなどが挙げられる。

【0019】使用する多官能単量体の種類や量は、目的とする積層板に要求される物性により異なり、適宜選択すれば良いが、上記のごとく架橋重合体のゲル分率が80%以上となる量が好ましい。

【0020】また、架橋重合体を構成するこれら単量体

(4)

特開平9-1716

5

と共重合可能な上記以外の不飽和単量体を用いることが出来る。ここでいう不飽和単量体としては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられる。なかでも、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類は好ましい。

【0021】なお、該架橋重合体には、公知の着色剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃化剤などの各種添加剤を混在させてもよい。特に透明板としてガラス板を使用する場合には、ガラスとの接着力を高めるため公知のシランカップリング剤などを加えても良い。

【0022】該架橋重合体は、少なくとも2枚の透明板の間に、中間層として介在させる。そして、その厚みは、用途によって要求される耐衝撃性により定めればよいが、一般的に0.7mm～1.0mm程度である。

【0023】本発明の積層体は、透明板が2枚の場合は、中間層が1層で、結局3層構造となる。透明板が3枚の場合は、5層構造となる。

【0024】本発明の積層体を製造する方法は、アクリル系樹脂板を製造する公知の、所謂セルキャスト法を応用した方法である。つまり、セルを形成する対向する平板そのものに該透明板を用い、その周囲にガスケットを配し、その周囲をシャコ万力、Wクリップ、コの字型のクランプなどを用いて型締めしてセルとし、該セル内に、該架橋重合体層の原料となる単量体とフォトクロミック物質の混合液を封入し、重合させる方法がある。なお、架橋重合体の中間層としての厚みは、該ガスケットの厚みによって概略が定まる。

【0025】架橋重合体の原料となる単量体とフォトクロミック物質の混合液とは、前述の架橋重合体を構成する単量体類と、架橋重合体に含有されるフォトクロミック物質の種類と量であり、その他各種添加剤および重合開始剤である。重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ミブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート等の公知の有機過酸化物質またはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物のごときラジカル重合開始剤あるいはベンゾイン、ベンゾインエーテル、1-ヒドロヘキシルフェニルケトン等の光重合開始剤である。これらの開始剤の量は、該単量体100重量部に対し0.001～1重量部程度である。また、これらの単量体に可溶の重合体を含んだシロップの形態でもよい。

【0026】該セルの内部に、該混合液を封入した後、重合硬化させる。重合硬化も周知のセルキャスト法に用いられる熱ラジカル重合法。例えば、セルを水浴又は空気浴中で50～130℃で1～数十時間で重合させる方法あるいは、紫外線照射による光重合法が挙げられる。

【0027】いま1つの方法として、セルを形成する対向する平板の内表面に該透明板を設置し、さらにその内

5

側にガスケットを配して、その周囲を型締めしてセルとし、以下同様に行う方法がある。

【0028】

【発明の効果】本発明は、耐衝撃性、耐食通性に優れたフォトクロミック積層板を周知のセルキャスト法で提供できるものである。この積層体は、公共施設、運動施設をはじめ、一般住宅やビル、あるいは車両などのグレーシング材のうち、とりわけ入射光量が多くなる箇所に好適に使用することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、得られたフォトクロミック積層体の評価は次の方法に従って行った。

・耐衝撃性；JIS R 3205に準拠して合わせガラスの落球試験に基づき、120cmの高さより1040gの剛球を落下させたときの破壊状況で評価した。

・フォトクロミック特性；50mm×50mmの試験片を作成し、暗下での光線透過率(%)と、紫外線ランプで366nmの光を1分間照射した後の光線透過率(%)をJISK7105に準拠してヘイズメーターを用いて測定し、その差(ΔT)をもってフォトクロミック特性とした。

・ゲル分率；約1gの架橋重合体を100gのトルエン中に常温で24時間浸漬した。不溶の残渣を濾過した後、130℃にて3時間乾燥し、乾燥後の重量(この重量をWとする)を測定し、百分率で表した。

【0030】実施例1

200mmの丸底フラスコに、メチルメタクリレート28.5重量部、2-エチルヘキシルアクリレート66.5重量部、メタクリル酸5.0重量部、ポリエチレングリコールジメタクリレート(NKエステル23G、新中村化学(株)製)12.9重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部、スピロナフトオキサジン(フォトリームPhotocure I 日本ケミックス製)0.03重量部を加え、室温にて15分間攪拌混合し、単量体混合液を得た。該単量体混合液を減圧下で10分間放置して脱泡を行った。2枚のガラス板(寸法800×800mm、厚み2mm)に2mmのガスケットを挟み周辺をクリップで固定してセルを形成した。セルを作成し、その内部に上記の単量体混合液を注入した。このセルを熱風乾燥炉に入れ、75℃で6時間、120℃で1時間保持し、単量体混合液を重合させた後、室温まで冷却して透明な積層体を得た。得られた積層体を評価した。評価結果を表1に示した。

【0031】実施例2

実施例1のポリエチレングリコールジメタクリレート(NKエステル23G、新中村化学(株)製)12.9重量部、に代えてウレタン変成ポリプロピレングリコールジアクリレート(NKオリゴ U-340AX新中村化学(株)製)を10.0重量部使用し、スピロナフトオキサジンの量を0.05重量部とする他は、実施例1と同様に行った。評価結果を

(5)

特開平9-1716

7

8

表1に示した。

## 【0032】実施例3

200mlの丸底フラスコに、メチルメタクリレート9.5重量部、2-エチルヘキシルメタクリレート80.5重量部、メタクリル酸5.0重量部、エチレングリコールジメタクリレート1.0重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部、スピロナフトオキサジン（フォトローム Photocure-I 日本ケミックス製）1.0重量部を加え、室温にて15分間攪拌混合し、単量体混合液を得た。該単量体混合液を減圧下で10分間放置して脱泡を行った。ガラス板（寸法800×800mm、厚さ10mm）の上にメタクリル樹脂板（スミベックス住友化学工業（株）製、寸法800×800mm、厚さ2mm）を設置した。このメタクリル樹脂\*

\*板の上に1.5mmのガスケットを配し、もう一枚同じメタクリル樹脂板を設置した。さらにこの上にガラス板（寸法800×800mm、厚さ10mm）を重ね、周辺をクリップで固定してセルを形成した。このセルに上記の単量体混合物を封入した後、熱風乾燥炉に入れ、75℃で8時間、120℃で1時間保持し、単量体混合液を重ねさせ、続いて室温まで冷却した。冷却後、セルの上下を構成する厚さ10mmのガラス板を取り除いて透明なフォトクロミック積層体を得た。評価結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

実施例	耐衝撃性	ゲル分率 (%)	透過率特性 (%)
1	ガラスにクラック発生有り ガラスの破片の飛散無し 中間樹脂層の亀裂 無し	92	12
2	ガラスにクラック発生あり ガラスの破片の飛散無し 中間樹脂層の亀裂 無し	94	31
3	メタクリル樹脂板にクラック発生無し 中間樹脂層の亀裂 無し	91	64

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

G02F 1/17

G02F 1/17

G03C 1/73

503

G03C 1/73

503